

### L'électrochimiluminescence photo-induite : de la conversion lumineuse à des dispositifs tout optique

**Résumé** L'électrochimiluminescence et la photoélectrochimie se situent à l'interface entre la photochimie et l'électrochimie. La première est une technique permettant d'émettre des photons suite à une réaction électrochimique à la surface d'une électrode. Il s'agit d'une méthode analytique largement employée pour les immunodosages et les diagnostics cliniques. Utilisée avec une surface semiconductrice, la seconde peut convertir les photons en électricité ou en produits chimiques. Lors des dernières années, nous avons associé les concepts et les méthodes des deux pour développer l'électrochimiluminescence photo-induite qui permet d'effectuer une conversion optique. Dans cet article, nous montrons comment les récents développements en électrochimiluminescence photo-induite ont permis de s'affranchir de nombreuses contraintes techniques de l'électrochimiluminescence en la rendant « tout optique ». Nous discuterons finalement des avantages que peut apporter cette approche pour la bio-imagerie et la chimie bioanalytique.

**Mots-clés** **Électrochimie, luminescence, semiconducteurs, photoélectrochimie, électrochimiluminescence.**

**Abstract** **Photo-induced electrochemiluminescence: from light conversion to all-optical devices**

Electrochemiluminescence (ECL) and photoelectrochemistry lie at the interface between photochemistry and electrochemistry. ECL is a technique which emits photons following an electrochemical reaction on the surface of an electrode. It is a powerful analytical method, widely applied for immunoassays and clinical diagnostics. When used with a semiconductor surface, photoelectrochemistry can convert photons into electricity or chemicals. In recent years, we have combined the concepts and methods of both to develop photoinduced ECL (PECL), which enables optical conversion. In this article, we show how recent developments in PECL allow us to overcome many of ECL's technical constraints by making it "all-optical" (AO-ECL). Finally, we discuss the potential benefits of this approach for bioimaging and bioanalytical chemistry.

**Keywords** **Electrochemistry, luminescence, semiconductors, photoelectrochemistry, electrochemiluminescence.**

#### Importance de la bioanalyse par électrochimiluminescence

L'électrochimiluminescence (ECL), aussi appelée « chimiluminescence électrogénérée », peut être définie comme la production de lumière suite à une réaction électrochimique initiale se produisant à la surface d'une électrode [1]. Elle associe intimement l'électrochimie et la photochimie. Actuellement, cette méthode repose principalement sur la réaction d'un luminophore et d'un coréactif sacrificiel dans des solutions électrolytiques aqueuses. L'état excité du luminophore est généré soit par une réaction de transfert d'électrons très exergonique entre des espèces électrogénérées, soit par une rupture de liaison. Par la suite, le luminophore retourne à son état fondamental en émettant un photon ( $\lambda_{\text{ECL}}$ ). Le système ECL le plus efficace et le plus largement utilisé est composé du luminophore tris(bipyridine) ruthénium(II) ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ) et du coréactif sacrificiel tri-*n*-propylamine (TPRA), qui produit une lumière rouge ( $\lambda_{\text{ECL}} = 620 \text{ nm}$ ) dans des milieux aqueux, avec un signal optimal à un pH neutre. Un autre système modèle est celui associant le luminophore 5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione (luminol) au peroxyde d'hydrogène, émettant dans le bleu ( $\lambda_{\text{ECL}} = 425 \text{ nm}$ ) dans une solution aqueuse basique (figure 1a, b) [1b]. Le processus d'émission de lumière ECL par le luminophore peut être comparé à celui de la fluorescence, mais elle ne nécessite pas de lumière incidente pour générer l'état excité. Par ailleurs, son émission est localisée à la surface de l'électrode, dans une fine couche de quelques micromètres d'épaisseur. L'ECL se caractérise par un signal lumineux avec un bruit de fond quasiment

nul, évitant aussi les effets de photoblanchiment, d'autofluorescence ou de phototoxicité. Étant donné que l'intensité de la lumière ECL est proportionnelle aux concentrations de luminophore et de coréactif, elle est principalement utilisée dans des applications (bio)analytiques [2]. Cela est aussi dû à ses propriétés intrinsèques remarquables : grande sensibilité, linéarité du signal, sélectivité, génération *in situ* des réactifs. Le luminophore  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  est classiquement utilisé comme marqueur pour le diagnostic médical et plus de 150 immunotests basés sur l'ECL sont actuellement commercialisés pour des pathologies variées allant des maladies cardiaques à la détection de marqueurs tumoraux. Par exemple, plus de deux milliards d'immunodosages basés sur la technologie ECL sont réalisés chaque année pour le diagnostic médical [3]. En plus des applications analytiques, l'utilisation de l'ECL s'est également étendue à la microscopie et à la bioimagerie au cours de ces dix dernières années [4].

Pour induire la réaction électrochimique initiale qui déclenche ensuite le processus luminescent, l'ECL nécessite une source de courant électrique externe (e.g. un potentiostat ou une alimentation électrique). Cela implique forcément un réseau électrique, un montage à deux ou trois électrodes, ainsi que le câblage correspondant (figure 1a). Cette contrainte rend les dispositifs ECL difficilement miniaturisables et portables pour, par exemple, des analyses « nomades » ou sur site. Des exemples d'ECL sans fil (appelée souvent « wireless ECL ») ont été décrits dans lesquels l'électrode émettrice n'est pas connectée au circuit externe par un contact électrique classique [5]. Cependant, dans toutes les stratégies décrites jusqu'à présent, un potentiostat ou un dispositif

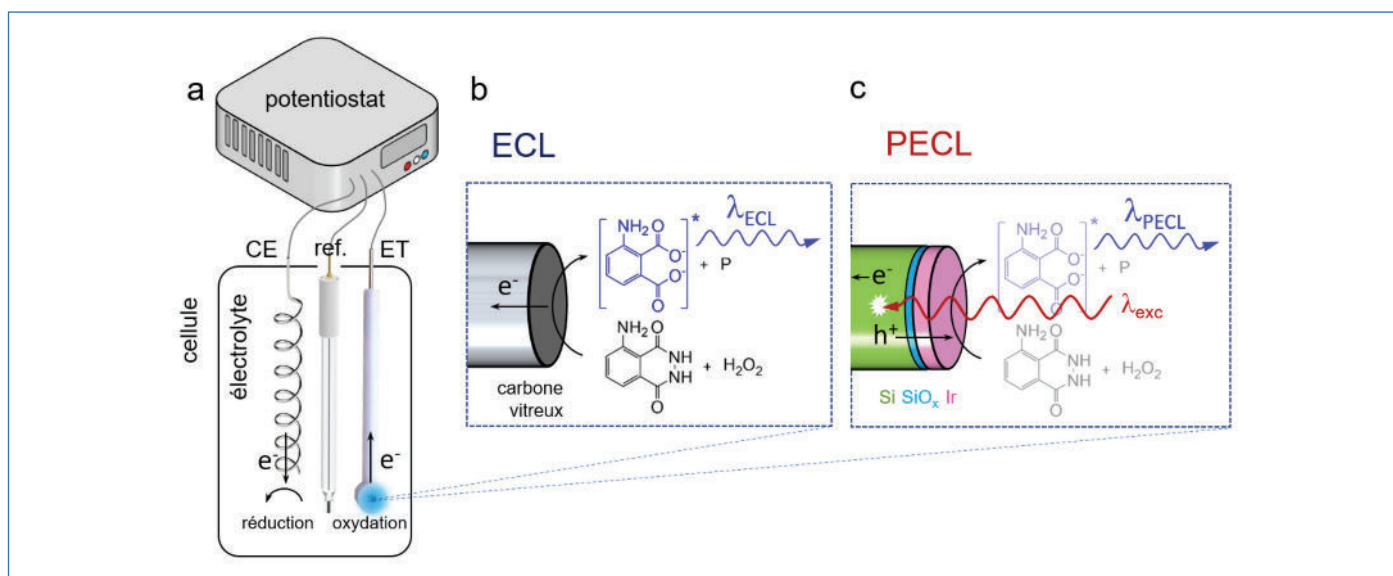


Figure 1 - a) Schéma du montage expérimental typique à trois électrodes pour les études ECL. « CE » désigne la contre-électrode, « ref. » l'électrode de référence et « ET » l'électrode de travail sur laquelle l'ECL est générée. b) Schéma du mécanisme ECL du luminol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à la surface d'une électrode de travail de carbone vitreux. Le transfert de charge déclenche une émission lumineuse ( $\lambda_{ECL}$ ). c) Schéma du mécanisme de PECL du luminol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à la surface d'une photoélectrode à base de Si recouvert d'une couche d'oxyde SiO<sub>x</sub> et d'Ir. Dans ce cas, l'illumination de la photoélectrode ( $\lambda_{exc}$ ) induit une réaction de transfert d'électron qui produit *in fine* l'émission de photons ( $\lambda_{PECL}$ ).

d'alimentation similaire est nécessaire pour induire l'émission ECL. « Déconnecter » l'ECL de ces contraintes expérimentales serait bénéfique et pourrait donner lieu à des développements analytiques importants.

### Photoélectrochimie sur semiconducteurs et électrochimiluminescence photo-induite

De manière générale, la photoélectrochimie sur semiconducteurs est un domaine de recherche qui étudie des électrodes comprenant un semiconducteur pouvant absorber la lumière, immergées dans un électrolyte [6]. Les premières expériences de photoélectrochimie sur semiconducteurs ont été réalisées au XIX<sup>e</sup> siècle par le physicien français Edmond Becquerel, qui a remarqué un effet photovoltaïque sur une électrode de chlorure d'argent lors de son illumination [7]. Dans l'exemple typique de photoélectrode, un semiconducteur est mis en contact avec un électrolyte liquide (pour former une jonction semiconducteur/liquide). Cela donne lieu à la formation d'une zone de déplétion, générée à l'intérieur du semiconducteur lors de l'équilibrage des niveaux de Fermi des deux phases. Après l'absorption de photons incidents (ayant une énergie supérieure à la bande interdite du semiconducteur), les porteurs de charge minoritaires générés dans la zone de déplétion (par exemple, les trous ( $h^+$ ) dans le cas d'une photoanode) atteignent l'interface semiconducteur/liquide et peuvent déclencher une réaction électrochimique (oxydation dans le cas d'une photoanode et réduction dans le cas d'une photocathode). Cette situation entraîne généralement la création d'un photovoltage dans le semiconducteur, ce qui permet la diminution du potentiel nécessaire pour déclencher les réactions électrochimiques sous illumination [6]. Typiquement, sur une photocathode, les réactions de réduction se produisent à un potentiel moins négatif que sur une électrode « classique » (*i.e.* non-photoactive). Réciproquement, les réactions d'oxydation se produisent à un potentiel moins positif que sur une électrode « classique ». Ce phénomène a suscité un fort engouement lors des années 1970, lorsque deux chercheurs Japonais, Akira Fujishima et Kenichi

Honda, ont démontré qu'il pouvait être utilisé pour dissocier l'eau en hydrogène et en oxygène [8]. À la suite de cela, et jusqu'à aujourd'hui, le domaine de la photoélectrochimie sur les semiconducteurs a été largement développé dans le cadre de la conversion de l'énergie solaire, (par exemple, pour la photodissociation de l'eau ou la réduction du CO<sub>2</sub>).

Les verrous technologiques dans ce domaine de recherche sont les suivants :

- La dégradation du semiconducteur lorsqu'il est utilisé comme électrode en milieu liquide.
- L'activité électrochimique (généralement faible) du semiconducteur pour la réaction d'oxydoréduction.
- Le coût des semiconducteurs efficaces.

Il est donc généralement difficile de réunir les trois qualités suivantes dans une photoélectrode : stabilité, efficacité et faible coût de fabrication. Au lieu d'utiliser une jonction semiconducteur/liquide, il est aussi possible d'utiliser d'autres types de jonctions photovoltaïques telles que les jonctions *pn* ou les jonctions semiconducteur/métal (aussi appelées « jonctions Schottky »). Cette dernière jonction est avantageuse, car il a été montré que les films métalliques peuvent agir comme des couches protectrices (limitant la dégradation du semiconducteur) et catalytiques (améliorant le transfert de charge interfacial). Les jonctions de type semiconducteur/métal sont facilement réalisables par des processus de dépôt simple (*e.g.* pulvérisation ou électrodéposition) [9].

Depuis 2019, notre équipe travaille sur la combinaison de l'ECL avec la photoélectrochimie sur semiconducteurs, ce qui a tout d'abord donné lieu au développement de l'ECL photo-induite (ou PECL, pour *photoinduced electrochemiluminescence*) [10]. En effet, la PECL est une catégorie d'ECL déclenchée au niveau d'une interface semiconductrice illuminée [11], ce phénomène regroupe donc les aspects d'absorption et de génération de photovoltage (inhérents à la photoélectrochimie sur semiconducteurs) avec l'émission lumineuse (inhérent à l'ECL). Dans la PECL, des photons ( $\lambda_{PECL}$ ) sont produits par la réaction d'ECL sous irradiation d'une lumière incidente ( $\lambda_{exc}$ ). Dans ces conditions (*figure 1c*), les porteurs minoritaires photogénérés ( $h^+$  ou  $e^-$ ) déclenchent l'émission qui se produit,

comme déjà mentionné, avec une surtension inférieure à celle qui aurait été requis avec une électrode non-photoactive. Selon les conditions d'illumination, la PECL peut être émise de manière homogène (*i.e.* sur toute la surface de l'électrode) ou alors être localisée sur l'électrode en focalisant la lumière incidente [12]. La PECL peut suivre un schéma de type « conversion descendante » (avec  $\lambda_{\text{PECL}} > \lambda_{\text{exc}}$ ) ou de type « conversion ascendante » (avec  $\lambda_{\text{PECL}} < \lambda_{\text{exc}}$ ) en fonction des conditions de l'expérience, c'est-à-dire la bande interdite du semiconducteur, la longueur d'onde de la lumière incidente ( $\lambda_{\text{exc}}$ ) et le système ECL sélectionné [10,13].

La PECL de type conversion ascendante, reposant sur une  $\lambda_{\text{exc}}$  localisée dans le proche infrarouge (IR), est particulièrement intéressante car elle permet de s'affranchir de la fluorescence du luminophore et de pouvoir séparer facilement la longueur d'onde d'excitation de celle d'émission. Les récents progrès dans la stabilisation des photoélectrodes semiconductrices [14], réalisés au cours des dernières années dans le cadre de la recherche sur la conversion d'énergie solaire, ont permis le développement de systèmes PECL pouvant fonctionner dans des électrolytes aqueux. Cela a ouvert la voie à l'utilisation de systèmes de type « coréactifs » modernes tels que ceux mentionnés précédemment en début de cet article. Le silicium (Si) est un matériau particulièrement approprié pour la PECL de type conversion ascendante du fait de sa bande interdite très étroite (1,12 eV), lui permettant d'absorber jusqu'au proche IR [12]. Néanmoins, en raison de sa faible stabilité et de sa faible activité électrocatalytique, il nécessite des revêtements protecteurs et catalytiques pour générer des réactions d'oxydoréduction avec une efficacité et une stabilité élevées. Son utilisation en tant que photoanode stable reste, à l'heure actuel, un challenge que plusieurs groupes de recherche tentent de résoudre [15].

Il a ainsi été montré qu'une couche métallique d'une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres déposée sur une surface de Si de type *n* chimiquement oxydée, active et protège le Si immergé dans des électrolytes ECL aqueux [10,16]. Cette couche métallique permet de collecter les trous photogénérés et de les utiliser efficacement pour la réaction de PECL sous illumination et polarisation anodique. La couche métallique contrôle la valeur du photovoltage qui est généré et doit être adaptée au pH de l'électrolyte. Par exemple, l'iridium (stable à pH neutre) est utilisé avec le système  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -TPrA (systèmes ECL décrits précédemment), alors que du nickel (stable en pH très basique) est utilisé avec le système luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$  (figure 1c). Ces systèmes peuvent fonctionner plusieurs heures et convertissent la lumière proche IR (typiquement,  $\lambda_{\text{exc}} = 850 \text{ nm}$ ) en lumière visible ( $\lambda_{\text{PECL}} = 635 \text{ nm}$  pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -TPrA ou  $\lambda_{\text{PECL}} = 440 \text{ nm}$  pour luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [10,13b,16-17]. Cela représente des « conversions ascendantes » de 215 et 410 nm, respectivement, suffisamment importantes pour permettre une séparation des signaux d'entrée ( $\lambda_{\text{exc}}$ ) et de sortie ( $\lambda_{\text{PECL}}$ ).

### Électrochimiluminescence photo-induite pour la bioimagerie et la chimie analytique

L'ECL évolue rapidement depuis une technique purement analytique vers une nouvelle forme de microscopie associant l'électrochimie et la photochimie [18]. Grâce aux travaux décrits dans la partie précédente, nous avons pu développer l'imagerie de cellules uniques par PECL ( $\lambda_{\text{PECL}} = 620 \text{ nm}$ ) stimulée par une lumière incidente dans le proche infrarouge, ( $\lambda_{\text{exc}} = 1050 \text{ nm}$ ) [19]. Pour cela, des cellules ont été cultivées sur une photoanode de Si recouvert d'une couche d'iridium, permettant une émission PECL stable et brillante (figure 2a).

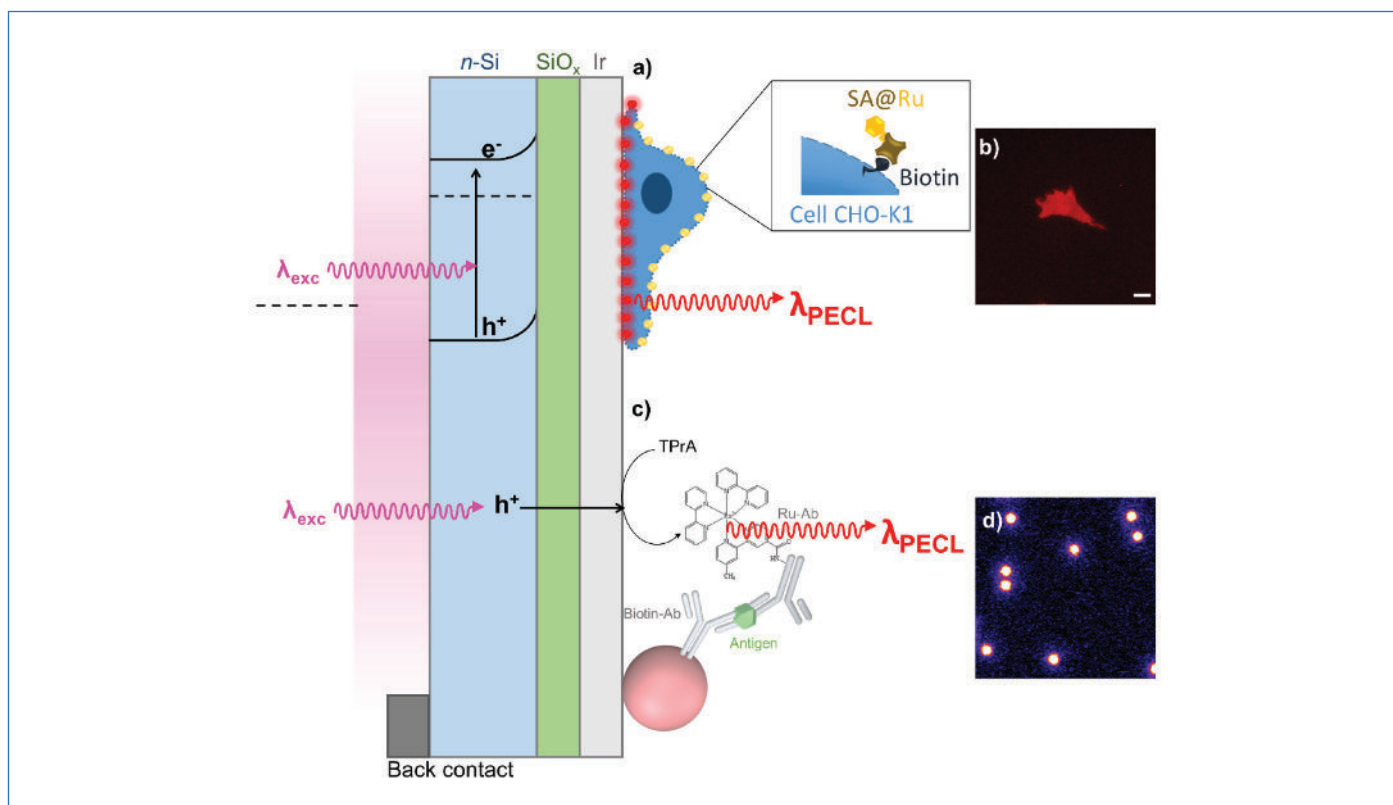


Figure 2 - a) Représentation schématique de la microscopie PECL pour l'imagerie de cellules uniques. Les cellules de type Chinese Hamster Ovary (CHO-K1b) ont été cultivées sur une photoanode de Si recouvert d'une couche d'oxyde  $\text{SiO}_x$  et d'Ir. La membrane a été marquée avec le luminophore  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  modifié par la streptavidine (SA@Ru). b) Image par PECL d'une cellule marquée dans une solution de TPrA. Echelle : 10  $\mu\text{m}$ . c) Détection par PECL de billes micrométriques pour l'immunodosage de type sandwich. d) Image PECL de billes micrométriques à un potentiel de 0,8 V.

Le grand décalage anti-Stokes a permis d'enregistrer des images bien résolues des cellules avec une grande sensibilité. La microscopie PECL a été démontrée à un potentiel anodique remarquablement bas de 0,8 V (dans ce présent article, tous les potentiels sont rapportés par rapport à Ag/AgCl), ce qui contraste avec l'ECL classique qui ne génère aucun photon à ce potentiel. Cela illustre un intérêt de la PECL qui permet de diminuer nettement le potentiel à appliquer par rapport à l'ECL classique [20]. Deux modes d'imagerie ont été décrits :

- ECL positif photo-induit (PECL<sup>+</sup>), révélant les membranes cellulaires marquées avec le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (figure 2b).
- ECL négatif photo-induit (PECL<sup>-</sup>) avec le luminophore dans la solution, donc sans étape de marquage.

Comme décrit précédemment, des immunodosages basés sur la technologie ECL sont commercialisés avec succès pour la détection d'une large gamme de biomarqueurs. Généralement, ces systèmes utilisent des billes magnétiques micrométriques modifiées avec un anticorps de capture [3a]. Lorsque ces billes sont incubées avec un échantillon contenant le biomarqueur cible, un immunocomplexe de type sandwich est formé avec l'anticorps de détection conjugué au complexe luminescent de ruthénium. Ces billes ont été déposées sur la surface de la photoanode et la PECL a été générée dans une solution contenant le coréactif TPrA (figure 2c). Dans ce format hétérogène, seul la TPrA est directement oxydée à la surface de l'électrode et les radicaux de la TPrA réagissent avec les complexes de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et produisent l'état excité  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ . Le signal PECL est généré à un potentiel anodique remarquablement bas comme dans le cas des cellules et son intensité est proportionnelle à la concentration de biomarqueurs. L'émission lumineuse rapide et stable a été résolue dans l'espace au niveau de chaque bille fonctionnalisée. En bref, grâce au stimulus lumineux, la microscopie PECL ajoute une nouvelle dimension aux études électrochimiques ou microscopiques plus classiques et devrait trouver des applications prometteuses pour l'imagerie et l'étude de nanoparticules photo-actives uniques [21] et d'entités biologiques.

## Cellules photoélectrochimiques monolithiques et électrochimiluminescence tout optique

Comme décrit précédemment, la photoélectrochimie sur semiconducteur permet de réduire la surtension nécessaire à la génération d'une réaction d'oxydoréduction grâce à la création d'un photovoltage. Dans le cas ultime, ce phénomène permet de s'affranchir totalement de l'utilisation d'une source de courant telle qu'un potentiostat. En effet, si le photovoltage généré par la jonction semiconductrice est supérieur à la différence de potentiel requise pour déclencher une réaction redox d'intérêt ainsi que la contre-réaction, l'illumination seule de la jonction permettra de déclencher ces deux réactions redox aux pôles de la jonction (figures 3a, b). Ce phénomène est particulièrement intéressant, car il permet d'envisager des systèmes monolithiques et immergés, qui convertissent l'énergie lumineuse en produits chimiques. Une large communauté de chercheurs travaillant dans le domaine des « carburants solaires » [22] s'intéresse à ce phénomène car il permettrait de convertir l'énergie solaire en carburants à fortes valeurs énergétiques, tels que l'hydrogène (ou des produits de réduction du  $\text{CO}_2$ ), générés spontanément sous illumination. Ce concept, souvent appelé « photosynthèse artificielle » peut être déclenché en utilisant des systèmes photoélectrochimiques monolithiques comprenant une ou plusieurs jonctions semiconductrices photo-actives et des catalyseurs déposés sur chacun des pôles du système. Un de ces systèmes porte le nom de « feuille artificielle » [23]. Dans cet exemple (figure 3b), le photovoltage généré est de l'ordre de 2,3 V, ce qui est largement supérieur au potentiel de 1,23 V requis pour déclencher les demi-réactions nécessaires à l'électrolyse de l'eau, la réduction de l'eau en dihydrogène et l'oxydation de l'eau en dioxygène. De nombreux autres systèmes impliquant différents types d'architectures ont également été reportés [24]. Sous illumination solaire, les porteurs de charges photogénérés vont diffuser vers les catalyseurs immobilisés où ils vont pouvoir effectuer simultanément chacune des demi-réactions

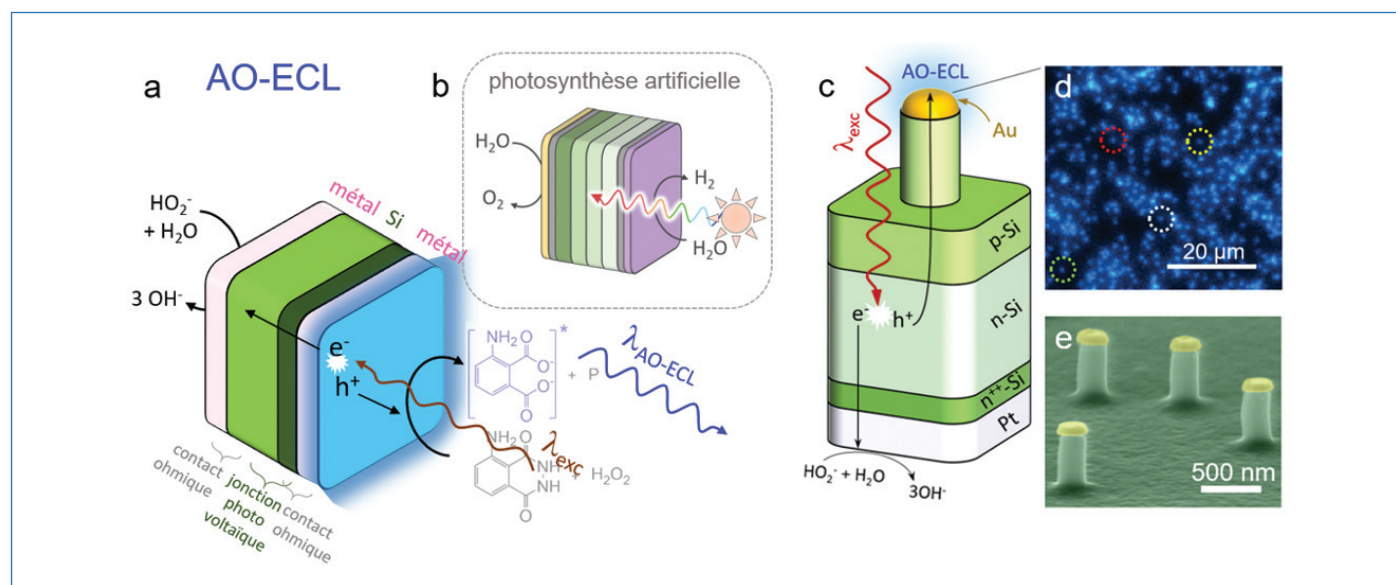


Figure 3 - a) Schéma de principe de l'AO-ECL basé sur le système luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$ . L'illumination d'une face du dispositif monolithique avec  $\lambda_{\text{exc}}$  déclenche l'émission ( $\lambda_{\text{AO-ECL}}$ ). b) Schéma de principe de la photosynthèse artificielle. c) Schéma du mécanisme AO-ECL sur une jonction de Si nanostructurée photo-active. Dans ce cas, les trous photogénérés diffusent vers la face avant (i.e., la face illuminée). Ils sont collectés par les nanodisques d'Au, sur lesquels se produit la réaction d'AO-ECL. Les électrons photogénérés diffusent vers la face arrière (i.e. la face non illuminée) et sont collectés par la couche de Pt sur laquelle se produit la contre-réaction (réduction du  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). d) Image de microscopie optique, obtenue avec une illumination proche IR, montrant l'AO-ECL se produisant sur les nanodisques d'Au. e) Image de microscopie électronique à balayage montrant les nanostructures de Si/Au localisée sur la face illuminée du système. Le Si est coloré artificiellement en vert et l'Au en jaune.

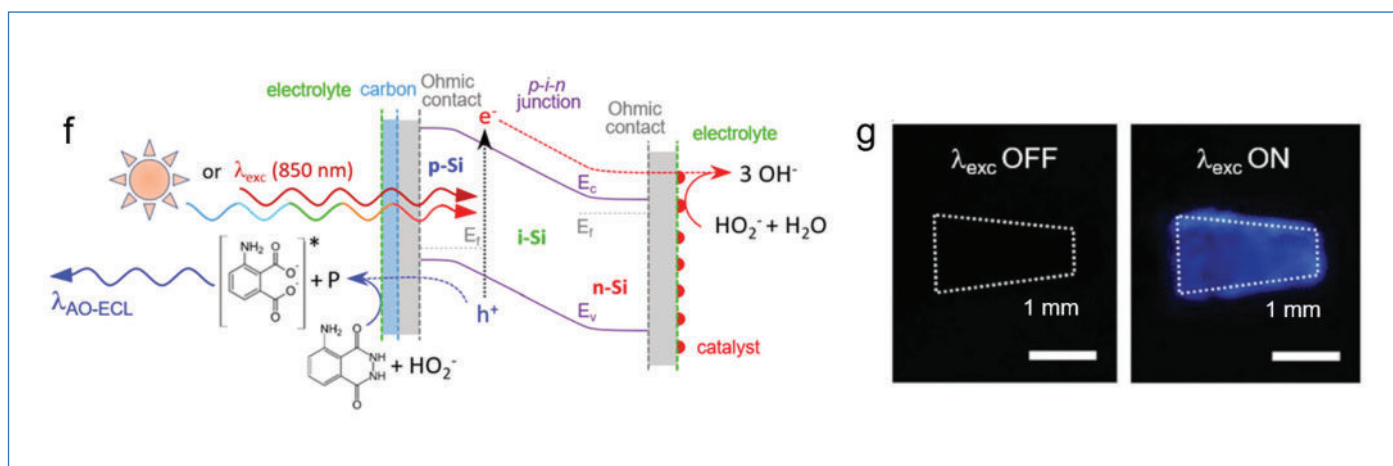


Figure 4 - f) Diagramme de bande montrant le principe de fonctionnement de l'AO-ECL sur une photodiode *pin* commerciale. Les trous photogénérés diffusent vers la face avant (la face illuminée) et produisent la réaction d'AO-ECL sur la borne enrobée de carbone. Les électrons photogénérés diffusent vers la face arrière (la face non illuminée) sont collectés par la borne modifiée avec du Pt sur laquelle se produit la contre-réaction (réduction du  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). g) Photographies montrant la borne recouverte de carbone d'un dispositif d'AO-ECL fabriqué avec une photodiode *pin*. À gauche : la photodiode n'est pas illuminée ; à droite : elle est illuminée avec  $\lambda_{\text{exc}} = 850 \text{ nm}$ . Les bordures de la borne sont indiquées par un trait pointillé.

à l'interface solide/liquide (*i.e.* la réduction et l'oxydation de l'eau). De manière similaire à la photosynthèse artificielle, des systèmes photoélectrochimiques autonomes et totalement déconnectés du réseau électrique ont été récemment développés pour permettre l'ECL tout optique, appelé AO-ECL (pour « all-optical ECL ») [25]. Les systèmes d'AO-ECL sont basés sur des jonctions en Si (permettant une conversion ascendante, comme nous l'avons vu dans le précédent paragraphe). Les trous et les électrons photogénérés sous illumination proche IR ( $\lambda_{\text{exc}}$ ), déclenchent simultanément l'oxydation des composés ECL et la réduction de composés sacrificiels ne présentant pas d'intérêt analytique particulier. Cela produit une émission de photons ECL visibles ( $\lambda_{\text{AO-ECL}}$ ) ainsi que la réduction d'un oxydant présent dans la solution. Des jonctions en Si ont été étudiées pour la génération d'AO-ECL, car ce matériau présente l'avantage d'être un bon absorbeur de lumière proche IR mais ces jonctions fournissent typiquement des photovoltages modérés (généralement  $< 0,6 \text{ V}$ ). De ce fait, le système ECL luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$  est particulièrement adapté pour ces jonctions puisqu'il permet l'émission PECL à une surtension anodique faible et car il contient du  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En effet, ce dernier est non seulement le coréactif de l'ECL (essentiel à l'émission), mais il peut également être réduit à de faibles potentiels cathodiques sur des catalyseurs métalliques (figure 3c).

L'AO-ECL a été décrite pour la première fois avec une jonction *pn* de Si (*pn*-Si) nanostructurée, modifiée par des revêtements catalytiques d'or et de platine de chaque côté du dispositif (figure 3c) [25b]. Les deux revêtements sont nécessaires pour déclencher la réaction ECL anodique et la contre-réaction cathodique sous illumination proche IR ( $\lambda_{\text{exc}}$ ). Ces dispositifs photoélectrochimiques ont été fabriqués sur des plaquettes de Si en combinant l'implantation de dopants, la photolithographie et la gravure. Ils se composent d'une jonction photo-active *pn*-Si interfacée des deux côtés avec les contacts métalliques, générant les réactions électrochimiques efficacement à leur surface. L'implantation d'une couche fortement dopée ( $n^{++}\text{Si}$ ) entre la jonction photo-active et la couche mince de platine assure la formation d'un contact ohmique et une collecte optimale des charges au niveau du métal. La face avant (la face éclairée) du dispositif comprend un réseau de nanopiliers recouverts de nanodisques d'or (figure 3e).

Ces dispositifs génèrent un photovoltage de  $460 \text{ mV}$ , ce qui permet de déclencher l'AO-ECL. De plus, ils peuvent être immergés dans la solution contenant les réactifs ECL. Sous une lumière proche IR ( $\lambda_{\text{exc}}$ ), ils génèrent une AO-ECL bleue ( $\lambda_{\text{AO-ECL}} = 440 \text{ nm}$ ) intense pouvant être facilement visualisée à l'œil nu et enregistrée avec une caméra. L'intensité de l'émission dépend de la puissance d'illumination et reste stable pendant au moins 30 minutes de fonctionnement. La face avant du dispositif a été observée à l'aide d'un microscope optique, ce qui a permis de montrer que la conversion lumineuse se produit de manière localisée, exclusivement à l'interface Au/liquide (figure 3d).

Un second dispositif particulièrement prometteur d'AO-ECL a été développé en utilisant le même système ECL (luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$ ) mais un tout autre système semiconducteur photo-actif [25a]. Il s'agit d'une photodiode commerciale basée sur une jonction de Si *p*-intrinsèque-*n* (*pin*). Ces dispositifs photoniques comprennent la jonction *pin*, utilisée comme absorbeur de lumière, et deux bornes en étain utilisées comme connecteurs électriques. Normalement employées comme détecteurs d'IR, dans nos travaux, ces photodiodes ont été utilisées comme des jonctions photovoltaïques miniaturisées immergées pour déclencher l'AO-ECL. Pour cela, les bornes en étain ont été modifiées avec des couches de carbone sur la borne anodique et des particules de platine sur la borne cathodique, permettant une électrochimie efficace (figure 4f). La jonction *pin* génère un photovoltage de l'ordre de  $0,5 \text{ V}$  sous illumination proche IR, ce qui est supérieur aux  $0,27 \text{ V}$  nécessaires à la génération d'AO-ECL. En plus d'être activable par proche IR (figure 4g), il a été montré que ces jonctions pouvaient aussi générer de l'AO-ECL sous illumination solaire, ce qui est prometteur pour des applications analytiques en extérieur. Cette dernière approche démontre la possibilité de générer de l'AO-ECL avec des éléments peu onéreux (dans ce cas, le coût est d'environ un euro par dispositif AO-ECL) sans nécessiter de processus de microfabrication. Cela pourrait conduire à une large gamme d'applications pour des dispositifs (bio)analytiques à usage unique. Enfin, un troisième dispositif d'AO-ECL a été développé, toujours basé sur le même système ECL (luminol- $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et une simple jonction de type Schottky, réalisée entre une couche de platine et du Si dopé *n* [26]. L'avantage de ce système est qu'il

peut être très simplement préparé, par une simple déposition physique en phase vapeur. De plus, sa planéité le rend aussi très avantageux pour des applications en microscopie.

Ces trois dispositifs sont basés sur le même matériau semiconducteur, le Si et le même système ECL, luminol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La combinaison de ces éléments induit une émission à  $\lambda_{\text{AO-ECL}} = 440$  nm sous une illumination monochromatique avec une longueur d'onde  $\lambda_{\text{exc}}$  allant de 850 à 1 050 nm, la large différence entre  $\lambda_{\text{exc}}$  et  $\lambda_{\text{AO-ECL}}$  permet une séparation très aisée des deux signaux optiques. De plus, le Si absorbe la lumière polychromatique (tel que le rayonnement solaire) de manière très efficace ce qui permet une large polyvalence en termes de source d'excitation. Un défi sur lequel notre équipe travaille actuellement est la génération d'AO-ECL avec le système [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-TPPrA, le système analytique par excellence utilisé dans les technologies commercialisées. Cela requiert la préparation et l'optimisation de dispositifs générant des valeurs de photovoltage plus importantes que celles développées jusqu'à présent.

## Perspectives pour l'ECL

La génération de lumière par ECL classique ne nécessite que l'imposition d'un potentiel à l'électrode. L'absence de toute source lumineuse externe dans l'ECL constitue un avantage clé par rapport aux techniques de photo-excitation (e.g. la fluorescence), car elle offre un bruit proche de zéro et donc une sensibilité remarquable. Par conséquent, il peut être considéré comme contre-intuitif de combiner l'ECL avec la photoélectrochimie, où une illumination est nécessaire. Cependant, la combinaison de ces deux domaines ouvre de nouvelles perspectives à l'ECL et à la photoélectrochimie. En effet, l'illumination du semiconducteur apporte une énergie supplémentaire au système, qui peut être judicieusement exploitée pour développer de nouvelles formes d'ECL : PECL et AO-ECL. Cela ajoute donc une nouvelle dimension à l'ECL et enrichit considérablement la boîte à outils de l'ECL, car il est désormais possible d'utiliser ce nouveau stimulus lumineux. La PECL a fait l'objet d'un développement conséquent, qui a été démontré par l'augmentation considérable de la stabilité de la PECL en utilisant des photoanodes à base de Si oxydé et recouvert d'une couche métallique adaptée au milieu réactionnel. La conversion d'énergie photoélectrochimique étant un domaine de recherche très actif, toute amélioration de l'efficacité et de la stabilité des photoélectrodes sera bénéfique à la PECL. Nous prévoyons donc que de nouvelles avancées seront bientôt réalisées. En sélectionnant le matériau semiconducteur approprié et le luminophore, la PECL a été démontrée dans deux configurations : la « conversion ascendante » et la « conversion descendante ». Dans la forme de « conversion ascendante », un décalage allant jusqu'à 600 nm entre les deux longueurs d'onde a été décrit en milieu aqueux. Il s'agit d'un paramètre important pour le développement de la microscopie PECL car il permet de séparer les deux signaux optiques.

D'autres caractéristiques utiles de la photoélectrochimie sont la génération de photovoltage et la localisation des stimuli lumineux. De ce fait, le potentiel où démarre l'ECL peut être déplacé vers des valeurs nettement plus basses en fonction du photovoltage fourni par le matériau semiconducteur sous illumination. Comme elle permet de visualiser le transfert de charge photogénéré avec une réactivité différente ou une dynamique inhomogène des porteurs de charge,

les tendances futures de la microscopie PECL sont tournées vers l'étude des photo-électrocatalyseurs et photocatalyseurs pour identifier les sites actifs et vers la bio-imagerie. En effet, comme l'imagerie PECL fournit une vue en 2D de la réactivité locale, elle peut aider à résoudre les défis actuels de la photo-électrochimie et de la photocatalyse sur semiconducteurs.

Plusieurs systèmes AO-ECL ont été décrits, dans lesquels la lumière externe (e.g. l'illumination solaire) alimente les dispositifs monolithiques générant l'émission ECL. L'AO-ECL constitue la configuration ECL expérimentale la plus simple rapportée jusqu'à présent car elle est facilement activée à distance par la lumière et ne nécessite pas de source d'énergie électrique, de connexions électriques ni la configuration classique à trois électrodes (figure 1a). L'AO-ECL a le potentiel d'étendre les applications de l'ECL dans les laboratoires en la rendant plus facile à utiliser et accessible aux non-électrochimistes. Les techniques PECL et AO-ECL permettent de créer des ponts avec d'autres domaines tels que l'imagerie IR [27], la conversion de l'énergie, la photocatalyse... *via* différents schémas de conversion lumineuse. Nous pensons donc que la PECL, l'AO-ECL et ses formes futures connaîtront bientôt un développement rapide et conduiront à de nouvelles applications prometteuses en matière de (bio)détection, d'imagerie, et qu'elles seront bénéfiques pour la recherche sur la conversion d'énergie solaire.

- [1] a) A.J. Bard, *Electrogenerated Chemiluminescence*, CRC Press, **2004** ; b) Z. Liu, W. Qi, G. Xu, Recent advances in electrochemiluminescence, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 3117.
- [2] A. Zanut *et al.*, Insights into the mechanism of coreactant electrochemiluminescence facilitating enhanced bioanalytical performance, *Nat. Commun.*, **2020**, *11*, 2668.
- [3] a) E. Faatz, A. Finke, H.P. Josel, G. Prencipe, S. Quint, M. Windfuhr, in *Analytical electrogenerated chemiluminescence: from fundamentals to bioassays*, The Royal Society of Chemistry, **2020**, 443; b) F. Du, Y. Chen, C. Meng, B. Lou, W. Zhang, G. Xu, *Curr. Opin Electrochem.*, **2021**, *28*, 100725.
- [4] a) N. Sojic, S. Knežević, D. Han, B. Liu, D. Jiang, Electrochemiluminescence microscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, e202407588; b) C. Ma, Y. Cao, X. Gou, J.-J. Zhu, Recent progress in electrochemiluminescence sensing and imaging, *Anal. Chem.*, **2020**, *92*, 431.
- [5] a) L. Bouffier, D. Manojlovic, A. Kuhn, N. Sojic, Advances in bipolar electrochemiluminescence for the detection of biorelevant molecular targets, *Curr. Opin Electrochem.*, **2019**, *16*, 28 ; b) S. F. Douman *et al.*, Wireless electrochemiluminescence at functionalised gold micro-particles using 3D titanium electrode arrays, *Chem. Comm.*, **2021**, *57*, 4642; c) S.E. Fosdick *et al.*, Bipolar electrochemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 10438; d) K.-F. Chow *et al.*, Bipolar electrodes: a useful tool for concentration, separation, and detection of analytes in microelectrochemical systems, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 8364.
- [6] a) M. X. Tan, P. E. Laibinis, S. T. Nguyen, J. M. Kesselman, C. E. Stanton, N. S. Lewis, Principles and applications of semiconductor photoelectrochemistry, *Prog. Inorg. Chem.*, **1994**, *41*, 21. b) H. Gerischer, *Solar Energy Conversion: Solid-State Physics Aspects*, Springer Berlin Heidelberg, **1979**, 115.
- [7] M. E. Becquerel, Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires, *C. R. Acad. Sci.*, **1839**, *9*, 561.
- [8] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **1972**, *238*, 37.
- [9] G. Loget *et al.*, Tailoring the photoelectrochemistry of catalytic metal-insulator-semiconductor (MIS) photoanodes by a dissolution method, *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, 3522.
- [10] Y. Zhao, J. Yu, G. Xu, N. Sojic, G. Loget, Photoinduced electrochemiluminescence at silicon electrodes in water, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 13013.
- [11] a) J.D. Luttmer, A. J. Bard, Electrogenerated chemiluminescence, *J. Electrochem. Soc.*, **1979**, *126*, 414. b) D. Laser, A.J. Bard, Semiconductor electrodes. Photo-induced electrogenerated chemiluminescence and up-conversion at semiconductor electrodes, *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, *34*, 605.
- [12] Y. Zhao, L. Bouffier, G. Xu, G. Loget, N. Sojic, Electrochemiluminescence with semiconductor (nano)materials, *Chem. Sci.*, **2022**, *13*, 2528.
- [13] a) Y.B. Vogel, N. Darwish, S. Ciampi, Spatiotemporal control of electrochemiluminescence guided by a visible light stimulus, *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2020**, *1*, 100107. b) J. Yu, H. Saada, R. Abdallah, G. Loget, N. Sojic, Luminescence amplification at BiVO<sub>4</sub> photoanodes by photoinduced electrochemiluminescence, *Angew. Chem. Int.*, **2020**, *59*, 15157.

[14] B. Fabre, G. Loget, *Acc. Mat. Res.*, **2023**, 4, 133.  
 [15] a) Z. Luo, T. Wang, J. Gong, Single-crystal silicon-based electrodes for unbiased solar water splitting: current status and prospects, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48, 2158. b) K. Sun *et al.*, Enabling silicon for solar-fuel production, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 8662.  
 [16] a) Y. Zhao *et al.*, Metal-insulator-semiconductor anodes for ultrastable and site-selective upconversion photoinduced electrochemiluminescence, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202201865. b) Y. Zhao *et al.*, Upconversion photoinduced electrochemiluminescence of luminol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at Si/SiO<sub>x</sub>/Ni photoanodes, *Electrochim. Acta*, **2023**, 444, 142013.  
 [17] J. Yu, H. Saada, N. Sojic, G. Loget, Photoinduced electrochemiluminescence at nanostructured hematite electrodes, *Electrochim. Acta*, **2021**, 381, 138238.  
 [18] S. Rebecani, A. Zanuti, C. I. Santo, G. Valenti, F. Paolucci, A guide inside electrochemiluminescent microscopy mechanisms for analytical performance improvement, *Anal. Chem.*, **2021**, 94, 336.  
 [19] J. Descamps, Y. Zhao, B. Goudeau, D. Manojlovic, G. Loget, N. Sojic, Infrared photoinduced electrochemiluminescence microscopy of single cells, *Chem. Sci.*, **2024**, 15, 2055.  
 [20] a) G. Valenti *et al.*, Single cell electrochemiluminescence imaging: from the proof-of-concept to disposable device-based analysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 16830. b) S. Voci *et al.*, Surface-confined electrochemiluminescence microscopy of cell membranes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 14753.  
 [21] J.-W. Xue, C.-H. Xu, W. Zhao, H.-Y. Chen, J.-J. Xu, *Nano Lett.*, **2023**, 23, 4572.  
 [22] <https://solarfuels.cnrs.fr> (consulté le 24/09/24).  
 [23] S. Y. Reece *et al.*, Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts, *Science*, **2011**, 334, 645.  
 [24] J.W. Ager, M.R. Shaner, K.A. Walczak, I.D. Sharp, S. Ardo, Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 2811.  
 [25] a) Y. Zhao, Y. Léger, J. Descamps, N. Sojic, G. Loget, Off-grid electrogenerated chemiluminescence with customized p-i-n photodiodes, *Small*, **2023**, 2308023. b) Y. Zhao *et al.*, All-optical electrochemiluminescence, *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 17420.

[26] Y. Zhao, J. Descamps, N. Sojic, G. Loget, Anti-Stokes photoinduced electrochemiluminescence at a photocathode, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2024**, 15, 148.  
 [27] Y. Zhao *et al.*, Light conversion by electrochemiluminescence at semiconductors surfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16, 11722.

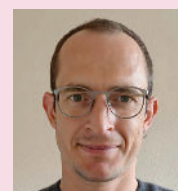
**Neso SOJIC**, professeur, et **Gabriel LOGET\***, chercheur, Institut des sciences moléculaires INP, UMR 5255, CNRS-Université de Bordeaux, Talence.

\*gabriel.loget@cnrs.fr



N. Sojic

**Neso SOJIC et Gabriel LOGET ont reçu le prix Innovation 2023 de la Division chimie physique (DCP) de la SCF.**



G. Loget

WILEY-VCH

Chemistry  
Europe

What if your Chemistry research received 2x the citations and 3x the amount of downloads?

The benefits for you as an author publishing open access are clear: Articles published open access have wider readership and are cited more often than comparable subscription-based articles.

Submit your paper today.

[www.chemistry-europe.org](http://www.chemistry-europe.org)